

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-29827

(43) 公開日 平成7年(1995)1月31日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>  
H01L 21/205

識別記号

F I

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全6頁)

(21) 出願番号 特願平5-172776

(22) 出願日 平成5年(1993)7月13日

(71) 出願人 000001258

川崎製鉄株式会社

兵庫県神戸市中央区北本町通1丁目1番28号

(72) 発明者 神力 博

千葉県千葉市中央区川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究本部内

(72) 発明者 貝塚 健志

千葉県千葉市中央区川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究本部内

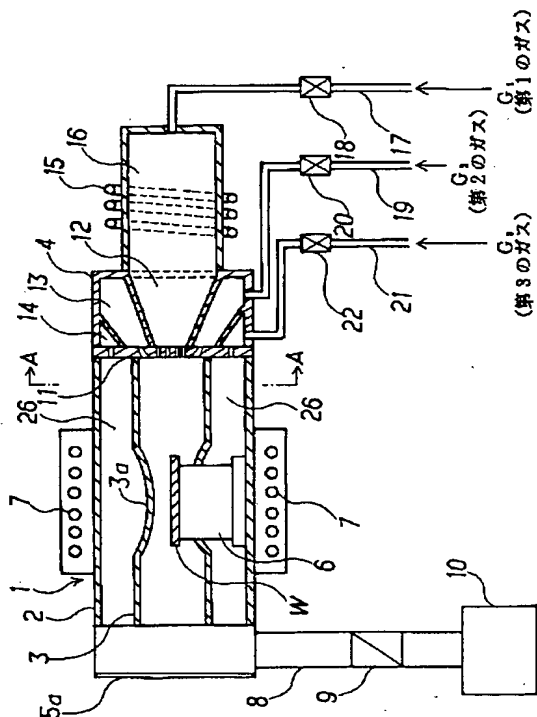
(74) 代理人 弁理士 小林 英一

(54) 【発明の名称】 半導体基板の製造方法および装置

(57) 【要約】

【目的】 半導体基板の製造方法および装置を提供する。

【構成】 減圧CVD法を用いて加熱チャンバ1内で半導体基板Wの成膜・表面処理を行う際に、活性化室16で予め活性化された励起ガスを反応ガスとともに加熱チャンバ1に導入することにより、半導体基板の薄膜・表面処理を良好に実現することを可能とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 減圧 CVD 法を用いて反応室内で半導体基板の成膜・表面処理を行うに際し、予め活性化された励起ガスと反応ガスとを別々の経路から導入し、前記反応室内において均一に混合することを特徴とする半導体基板の製造方法。

【請求項 2】 前記反応室に導入される混合ガスの流れは前記半導体基板の面に対して平行な方向であることを特徴とする請求項 1 記載の半導体基板の製造方法。

【請求項 3】 前記反応室に導入される混合ガスの流れは前記半導体基板の面に対して垂直な方向であることを特徴とする請求項 1 記載の半導体基板の製造方法。

【請求項 4】 前記励起ガスは水素分子もしくは水素を含む分子からなるものとし、前記反応ガスは少なくとも Ti, Ta, Nb, Y, Zr, Hf, V より選ばれた元素からなるハロゲン化合物もしくは有機化合物および窒素、酸素、炭素、ボロンのいずれかを含む分子からなるものとすることを特徴とする請求項 1 ないし 3 記載の半導体基板の製造方法。

【請求項 5】 加熱手段によって外部から加熱される反応室と、該反応室の一端部に固定されて真空ポンプに接続されるガス排出フランジと、前記反応室の他端部に固定されて、励起ガスである第 1 のガスを活性化室を介して導入する第 1 のガス導入室と反応ガスである第 2 および第 3 のガスを導入する第 2 のガス導入室とが画成され、前記反応室内の領域と前記第 1 のガス導入室とを連通するストレート状の第 1 の噴射孔および前記反応室内の領域と前記第 2 のガス導入室とを連通するテーパ状の第 2 の噴射孔とがそれぞれ穿設されたガス導入板を備えたガス導入フランジと、からなることを特徴とする半導体基板の製造装置。

【請求項 6】 前記反応室は石英管とその内面に設けられる石英製の間仕切り管とから構成され、また前記ガス導入フランジには前記第 3 のガスを導入する第 3 のガス導入室が画成され、さらに前記ガス導入板には前記石英管と前記間仕切り管との間の領域と第 3 のガス導入室とを連通するストレート状の第 3 の噴射孔が穿設されたことを特徴とする請求項 5 記載の半導体基板の製造装置。

【請求項 7】 前記反応室はステンレス管で構成され、該ステンレス管の胴部の上部もしくは下部に前記ガス導入フランジを固定したことを特徴とする請求項 5 記載の半導体基板の製造装置。

【請求項 8】 前記励起ガスを前記反応室に導入する前記第 1 の噴射孔が前記ガス導入板の中央の領域に設けられ、前記反応ガスを前記反応室に導入する前記第 2 の噴射孔が前記第 1 の噴射孔の周辺の領域に該第 1 の噴射孔の径よりも大きい径で設けられることを特徴とする請求項 5 ないし 7 記載の半導体基板の製造装置。

【請求項 9】 前記第 2 のガスおよび第 3 のガスを噴

射する第 2 および第 3 の噴射孔がリング状とされ、その噴出口は前記第 1 の噴射孔から噴射される励起ガスの噴出方向に対して直交する方向であることを特徴とする請求項 8 記載の半導体基板の製造装置。

【請求項 10】 前記第 2 の噴射孔が前記ガス導入板の中央の領域に設けられ、前記第 1 の噴射孔は前記第 2 の噴射孔の周辺の領域に前記第 2 の噴射孔の径よりも小さい径で設けられることを特徴とする請求項 5 ないし 7 記載の半導体基板の製造装置。

【請求項 11】 前記第 1 のガスを噴射する第 1 の噴射孔がリング状とされ、その噴出口は前記第 2 の噴射孔から噴射される励起ガスの噴出方向に対して直交する方向であることを特徴とする請求項 10 記載の半導体基板の製造装置。

【請求項 12】 前記ガス励起手段としては高周波励起、紫外線励起および高温加熱励起のいずれかから選択されることを特徴とする請求項 5 または 9 記載の半導体基板の製造装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、半導体基板の製造方法および装置に係り、特に次世代の微細な半導体素子を製作するのに最適な薄膜形成・表面処理を目的とした半導体基板へのガス導入の方法および装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 半導体基板（以下、単に基板という）の表面と導電層との接続を行うには、導電層と基板シリコンとの反応を防止するためのバリア膜が必要である。しかしながら、半導体素子の微細化によりコンタクトのアスペクト比が高くなり、従来のスパッタ技術では均一な膜形成は困難となっている。そこで、近年、減圧 CVD 法を用いて良好な段差被覆性を実現できることが報告されている。しかし、この CVD 法では、原料として金属ハロゲン化合物や有機化合物を用いるので、膜中にハロゲン元素や炭素などの不純物が混入しやすいという欠点があることが指摘されており、それらの不純物を除く方法が強く望まれている。

【0003】 また、TiN 膜の形成においては、従来の Ti のハロゲン化合物と NH<sub>3</sub> との反応に代わって、還元性の強いヒドラジンを用いることにより、混入する塩素を低減することが提案されている（たとえば、文献：T. Suzuki et al., IEEE IEDM Tech. Dig., p. 979 (1992) 参照）。しかし、このようなヒドラジンなどの強力な還元剤は爆発性があり、量産に適用するには問題がある。

【0004】 また、ECR プラズマなどにより、原料ガスを分解する方法が提案されている（たとえば、文献：T. Akahori et al., Proc. IEEE VLSI Multilevel Interconnection Conf., (1993)）。この場合には、極めて強力なプラズマにより反応室の壁から不純物が混入するという問題がある。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 0 5 】

【発明が解決しようとする課題】上記したように、従来の方法では、爆発性の材料を用いるとか強力な ECR プラズマを用いることにより原料を過剰に分解してしまい、予想しない不純物の混入を招くという問題があるため、本発明では、金属ハロゲン化物もしくは有機化合物を用いて金属窒化物等のバリアメタルを良好な段差被覆形状で形成するとともに、混入不純物を低減し、安全性が高く量産に適用可能な均一性を得ることを可能とする半導体基板の製造方法および装置を提供することを目的とする。

## 【 0 0 0 6 】

【課題を解決するための手段】本発明の第 1 の態様は、減圧 CVD 法を用いて反応室内で半導体基板の成膜・表面処理を行うに際し、予め活性化された励起ガスと反応ガスとを別々の経路から導入し、前記反応室内において均一に混合することを特徴とする半導体基板の製造方法である。

【 0 0 0 7 】また、本発明の第 2 の態様は、加熱手段によって外部から加熱される反応室と、該反応室の一端部に固定されて真空ポンプに接続されるガス排出フランジと、前記反応室の他端部に固定されて、励起ガスである第 1 のガスを活性化室を介して導入する第 1 のガス導入室と反応ガスである第 2 および第 3 のガスを導入する第 2 のガス導入室とが画成され、前記反応室内の領域と前記第 1 のガス導入室とを連通するストレート状の第 1 の噴射孔および前記反応室内の領域と前記第 2 のガス導入室とを連通するテーパ状の第 2 の噴射孔とがそれぞれ穿設されたガス導入板を備えたガス導入フランジと、からなることを特徴とする半導体基板の製造装置である。

## 【 0 0 0 8 】

【作 用】本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究・実験を行った結果、TiN 膜の形成において、ハロゲン化物や有機化合物を用いた場合に、①基板表面上での表面律速による反応時に取り込まれやすいハロゲン元素、炭化水素がラジカル水素の添加により除くことが可能であること、また、②ラジカル水素は還元性が強く、しかも寿命はそれほど長くないが、表面に到達するだけの寿命をもっているため、容易に混入しようとするハロゲン元素や炭化水素等と化学結合して気体分子を形成し、反応室より除去することができること、さらに、③このラジカル水素は反応室の外側で形成されるので、反応ガスとして用いる金属ハロゲン化物、金属有機化合物を高周波等の励起手段により過剰に分解させることがないこと、また、④反応に異方性がないので、均一な膜厚でコンタクト孔内に形成することができること、などを見出し、この知見に基づいて本発明を完成させるに至ったものである。

【 0 0 0 9 】すなわち、本発明によれば、予め活性化して励起ガスとしての第 1 のガスを第 1 の噴射孔から反応

室に導入し、一方、反応ガスとしての第 2 および第 3 のガスを第 2 の噴射孔から反応室に導入して、この反応室で均一に混合するようにしたので、薄膜・表面処理に望ましくないガスの分解を防止することができるとともに不要な元素を除去することができ、これによって半導体基板の薄膜・表面処理を良好に実現することが可能である。

【 0 0 1 0 】具体的には、ガスの導入方法としては、励起ガスである第 1 のガスを活性化室と反応ガスである第 2 および第 3 のガスを導入する室とを分離しているので、第 2 および第 3 のガスが高周波等の活性化手段により極めて分解し易いガスの場合でも、望ましい分子状態で加熱領域に輸送することができ、また、反応室において活性化手段である高周波、光の照射を行わないので、半導体基板上において素子特性を劣化させる不要なキャリアを半導体基板中に生成することはない。

【 0 0 1 1 】また、加熱される反応室から、第 1 のガスを活性化室と第 2 のガスを導入する室に、第 1 のガスあるいは第 2 および第 3 のガスが逆流しないようにそれぞれの噴射孔の穴径をしぼることにより、これらの領域で望ましくない反応が起こることを妨げることができる。さらに、噴射孔のテーパの形状を調整することにより、基板表面での活性化されたガスと、成膜用のその他のガスを均一に供給することが可能である。したがって、均一な膜質を実現したり、表面の均一な処理が可能である。

## 【 0 0 1 2 】

【実施例】以下に、本発明の実施例について図面を参照して詳しく説明する。図 1 は、本発明に係る薄膜形成装置の一実施例の構成を示す側断面図であり、図 2 はその A-A 矢視拡大図、図 3 は図 2 の B-B 矢視図である。図に示すように、反応室 1 は、石英管 2 と、石英製の間仕切り管 3 とから構成され、これら石英管 2 と間仕切り管 3 の両端には、O シールリング（図示せず）を介してガス導入フランジ 4 と基板装入・抽出窓 5 a を備えたガス排出フランジ 5 とが固定して取付けられる。

【 0 0 1 3 】石英管 2 の底部には、半導体基板 W を保持するサセプタ 6 が間仕切り管 3 の中央の上下部に穿設された穴部 3 a の中央部に載置面がのぞくように立設される。石英管 2 の外周の上、下部には、間仕切り管 3 の穴部 3 a に対応するようにランプ加熱ユニット 7 が配置され、また、ガス排出フランジ 5 には排気管 8 が接続され、この排気管 8 は圧力制御バルブ 9 を介して真空ポンプ 10 に接続される。

【 0 0 1 4 】一方、ガス導入フランジ 4 は、3 種類のガスの噴射孔 23, 24, 25 を備えたガス導入板 11 と 3 つのガス導入室 12, 13, 14 から構成される。そして、第 1 のガス導入室 12 には高周波励起コイル 15 が巻き付けられた活性化室 16 が接続され、この活性化室 16 には、たとえば水素分子またはハロゲン元素である塩素あるいはフッ素と

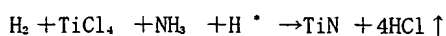
水素の混合ガスなど水素を含む分子の励起ガスとされる第1のガスG<sub>1</sub>を導入する第1のガス配管17がガス流量制御装置18を介して接続される。

【0015】また、第2のガス導入室13には、たとえばTiCl<sub>4</sub>などの反応ガスとされる第2のガスG<sub>2</sub>を導入する第2のガス配管19がガス流量制御装置20を介して接続される。さらに、第3のガス導入室14には、たとえばNH<sub>3</sub>などの第3のガスG<sub>3</sub>を導入する第3のガス配管21がガス流量制御装置22を介して接続される。ガス導入板11には、これら第1ないし第3のガス導入室12, 13, 14に対応して図2, 3に示すように、第1ないし第3のストレート状あるいはテーパ状の噴射孔23, 24, 25が穿設される。第1の噴射孔23からは活性化室16で高周波励起コイル15に印加される高周波により活性化されたプラズマ状の第1のガスG<sub>1</sub>が、また第2の噴射孔24からは第2のガスG<sub>2</sub>がそれぞれ石英管2内の間仕切り管3の内側の領域に噴射されて、その内部において均一に混合される。

【0016】なお、第2のガスG<sub>2</sub>が間仕切り管3内に均一に供給し得るようにするために、第2の噴射孔24は先端が広がったテーパ形状に調整される。また、間仕切り管3内に供給された第2のガスG<sub>2</sub>が第1のガス導入室12や活性化室16に逆流しないようにするために、第1の噴射孔23の径は第2の噴射孔24の径より小さい構造とされる。

【0017】さらに第3の噴射孔25からは、主として第3のガスG<sub>3</sub>が石英管2と間仕切り管3の間の領域26に噴射される。この第3のガスG<sub>3</sub>は間仕切り管3の穴部3aを介して半導体基板Wの表面に到達して、第1のガスG<sub>1</sub>と第2のガスG<sub>2</sub>の混合ガスと反応する。このように構成された薄膜形成装置を用いて、8インチサイズの半導体基板WのTiN薄膜を形成した。まず励起用の第1のガスG<sub>1</sub>として水素を用い、反应用の第2のガスG<sub>2</sub>としてTiCl<sub>4</sub>を用いてH<sub>2</sub>でキャリアするようにし、また第3のガスG<sub>3</sub>としてNH<sub>3</sub>を用いた。そして、ガス流量制御装置18, 20, 22によって水素; 30sccm, TiCl<sub>4</sub>; 30sccm, H<sub>2</sub>; 50sccm, NH<sub>3</sub>; 50sccmに制御してそれぞれ流すように設定した。つぎに、圧力制御バルブ9の開度を調整して、石英管2内の真空度を0.05torrに、また活性化室16内での真空度を0.1torrになるようにそれぞれ設定した。このとき、第1の噴射孔23の径を15μmとし、第2の噴射孔24の径を200μmとした。なお、薄膜TiNの目標厚を0.1μmとした。

【0018】そして、高周波励起コイル15に13.56MHzの高周波を印加して活性化室16を加熱したところ、第1のガスG<sub>1</sub>は良好なプラズマが発生して、また第2のガスG<sub>2</sub>は活性化室16に逆流することなく間仕切り管3内でガスの均一な混合を実現することができ、半導体基板Wの表面において下記式に従って反応した。



このように薄膜形成に不必要である塩素は活性な水素原子H<sup>\*</sup>と反応してHClガスとして排出され、これによって8インチサイズの半導体基板W上に形成されたTiNの膜厚分布を目標厚0.1μmに対して±5%以内に成長させることが可能であることを確認した。また、基板面上の膜中塩素混入量は活性化した水素分子H<sup>\*</sup>を均一に供給した結果、0.2原子%以下にすることができ、基板内での分布を±3%以下に抑えることができた。

【0019】ここで、反応室1の構成については、たとえば図4や図5に示すようにしてもよい。すなわち、図4においては間仕切り管3を取り除いた反応室1Aとしたものであり、第2のガスG<sub>2</sub>と第3のガスG<sub>3</sub>をそれぞれ第2のガス導入室13であらかじめ混合したのち、噴射孔24から反応室1に噴射するようにする。また、図5は石英管2の代わりにステンレス管27を用いた反応室1Bとして、その胴部の上にガス導入フランジ4を接続したもので、ランプ加熱ユニット7からの加熱部に相当する位置に石英窓28が設けられている。

【0020】この図5に示した反応室1Bの場合、第1の噴射孔23からのプラズマ状の第1のガスG<sub>1</sub>に第2のガスG<sub>2</sub>および第3のガスG<sub>3</sub>がよく混合するようにするために、図6(a), (b)に示すように、第2のガスG<sub>2</sub>および第3のガスG<sub>3</sub>を噴射する第2の噴射孔24および第3の噴射孔25がリング状とされ、それぞれ第1のガスG<sub>1</sub>の噴出方向に対して直交するようなリング状の噴出口を備えたノズル29, 30を設けるようにすると効果的である。この場合、ガス排出フランジ5をガス導入フランジ4の直下に設けるようにすると排気が円滑化されてよい。なお、このようなノズル29, 30の構成は、図1あるいは図4に示した反応室1あるいは1Aにも適用し得る。

【0021】なお、プラズマ状の第1のガスG<sub>1</sub>をガス導入板11の中心部から第1の噴射孔23で噴射するとして説明したが、本発明はこれに限るものではなく、第2のガスG<sub>2</sub>の第2の噴射孔24をガス導入板11の中心部に設け、その周辺部に第1の噴射孔23を設けるようにしてもよい。この場合、第1の噴射孔23の径は第2の噴射孔24の径よりも小さくする必要があり、また第1の噴射孔23を図6に示したようにリング状とされ、第1のガスG<sub>1</sub>を第2のガスG<sub>2</sub>の噴出方向に対して直交するような噴射させるようにしてもよい。

【0022】また、活性化室16における活性化手段として高周波励起コイル15を用いるとして説明したが、たとえばUV励起あるいは高温加熱励起などを用いるようにしても同等の作用を得ることが可能である。さらに、反応ガスとされる第2のガスG<sub>2</sub>としては、TiCl<sub>4</sub>以外にTi, Ta, Nb, Y, Zr, Hf, Vより選ばれた元素からなるハロゲン化物もしくは有機化合物および窒素, 酸素, 炭素, ボロンのいずれかを含む分子からなるものを用いてもよい。

【0023】なお、上記実施例は薄膜形成の過程を対象にして説明したが、本発明は半導体基板表面の不純物を除去する場合においても同様の作用効果を発揮するものであることはいうまでもない。

【0024】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、活性化されたガスと活性化されないガスとを均一に導入することができる構成としたので、薄膜・表面処理に望ましくないガスの分解を防止することができ、また不要な元素を除去することができ、これによって半導体基板の薄膜・表面処理において従来問題になっている不純物の混入を防ぎ、高品質の膜形成や清浄な表面処理を良好に実現することが可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る薄膜形成装置の一実施例の構成を示す側断面図である。

【図2】図1のA-A矢視拡大図である。

【図3】図2のB-B矢視図である。

【図4】本発明の他の実施例の構成を示す側断面図である。

【図5】本発明の他の実施例の構成を示す側断面図である。

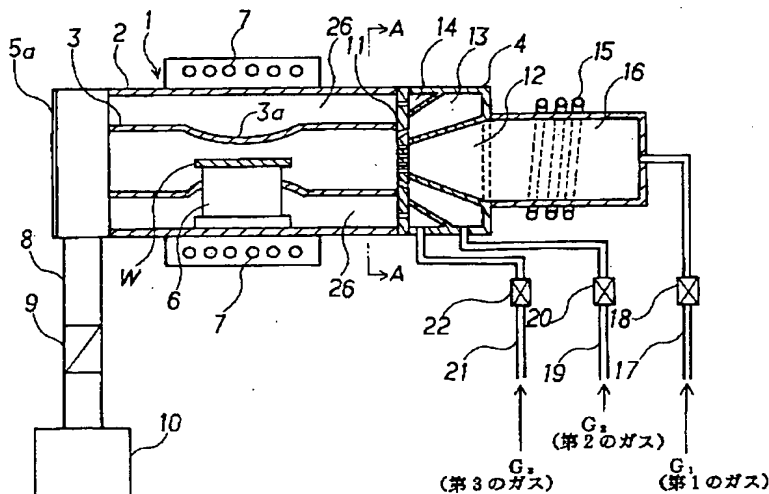
【図6】図5のガス導入フランジの他の構成例を示す(a)部分断面図、(b)C-C矢視図である。

【符号の説明】

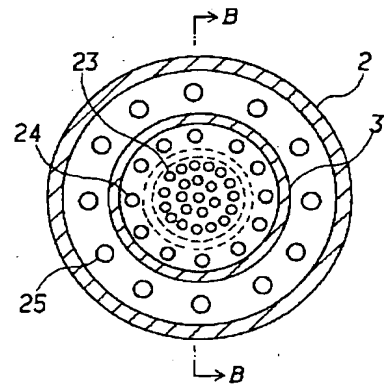
- 1, 1A, 1B 反応室  
2 石英管

- 3 間仕切り管  
4 ガス導入フランジ  
5 ガス排出フランジ  
6 サセプタ  
7 ランプ加熱ユニット (加熱手段)  
8 排気管  
9 圧力制御バルブ  
10 真空ポンプ  
11 ガス導入板  
12 第1のガス導入室  
13 第2のガス導入室  
14 第3のガス導入室  
15 高周波励起コイル (ガス励起手段)  
16 活性化室  
17 第1のガス配管  
19 第2のガス配管  
21 第3のガス配管  
18, 20, 22 ガス流量制御装置  
23 第1の噴射孔  
24 第2の噴射孔  
25 第3の噴射孔  
27 ステンレス管  
28 石英窓  
G<sub>1</sub> 第1のガス  
G<sub>2</sub> 第2のガス  
G<sub>3</sub> 第3のガス

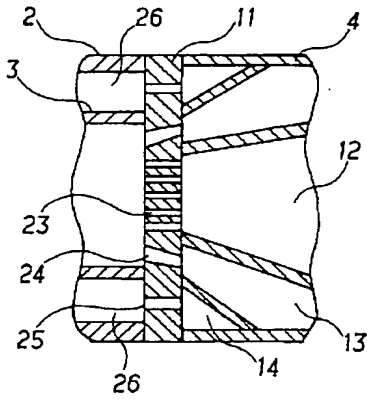
【図1】



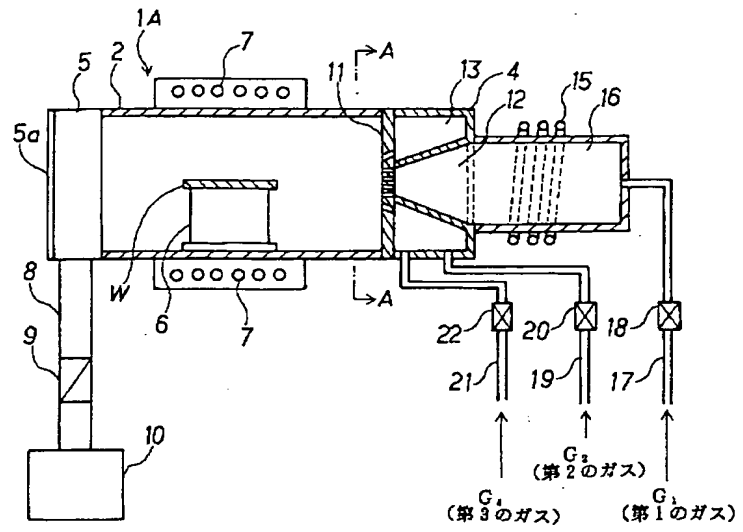
【図2】



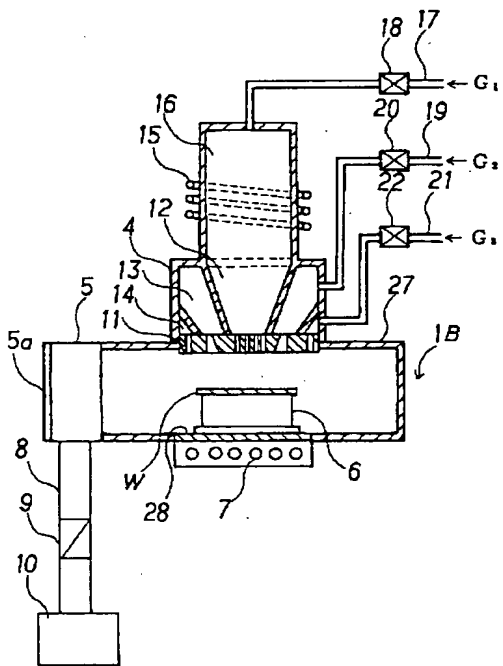
【図 3】



【図 4】



【図 5】



【図 6】

